

文章编号: 1000-324X(2005)01-0230-05

新型 AgInSbTe 相变薄膜的结晶活化能研究

张广军¹, 顾冬红¹, 李青会¹, 干福熹¹, 刘音诗²

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 成都先锋材料有限公司, 成都 611731)

摘 要: 利用磁控溅射法制备了新型 AgInSbTe 相变薄膜, 热处理前后的 X 射线衍射 (XRD) 表明了薄膜在热作用下从非晶态转变到晶态. 通过非晶态薄膜粉末的示差扫描量热 (DSC) 实验测定了不同升温速率条件下的结晶峰温度, 计算了粉末的摩尔结晶活化能、原子激活能和频率因子. 从结晶活化能 E 可以判断出新型 AgInSbTe 相变薄膜具有较高的结晶速度, 可以用于高速可擦重写相变光盘.

关 键 词: 新型 AgInSbTe 相变薄膜; 结晶动力学; XRD; DSC

中图分类号: O 795 **文献标识码:** A

1 引言

随着多媒体信息领域的不断发展, 可擦重写相变光盘成了高速、高密度光存储最具希望的技术之一^[1]. 相变光盘的写入是用高功率激光辐照介质, 使光照斑点升温超过熔点, 脉冲结束后, 通过液相快冷至非晶态而形成记录信息; 其读出是利用低功率激光, 依靠形成的晶态与非晶态反射率的不同进行信息的识别; 而信息的擦除则是用中等功率激光辐照介质, 使光照斑点升温至略低于熔点, 通过晶核形成、晶粒长大的过程形成晶态^[2]. 由此可知, 写入是一个非晶化过程, 本质上转变速度就非常快. 读出因为非晶态和晶态存在不同光学性能可以达到快速识别, 而擦除由于是晶化过程则被认为是限制速率的步骤^[3]. 因此加快相变光盘信息的擦除速度即提高材料结晶能力是获得高数据传输率的重要有效途径之一. 当前研究领域中的相变光盘薄膜材料主要是 GeSbTe 和 AgInSbTe 两种合金. 在过去的几年, 对 GeSbTe 的研究已取得了良好的应用结果. 但 GeSbTe 在使用过程中有时会出现材料熔流, 介电层 ZnS-SiO₂ 中的 S 扩散到 GeSbTe 记录层等缺点, 而影响了光盘性能^[4]. 随着直接重写的高密度和高数据传输速率光存储材料的不断发展, AgInSbTe 合金得到了巨大的应用. Ag-In-Sb-Te 体系是典型的凹槽记录格式, 具有线记录密度高、抖动值低、记录点形状清晰、边缘明显等优点, 可以用作 CD-RW, DVD-RAM 和其它有希望商用的相变光盘介质. 在 AgInSbTe 合金中, 非晶态记录点的擦除过程是通过晶相边缘向记录点中心生长实现的, 这种晶化机理是不存在成核过程的, 因而相变薄膜将具有较高的结晶速度, 这一点对发展可擦重写相变光盘非常重要.

收稿日期: 2003-12-04, 收到修改稿日期: 2004-02-17

基金项目: 国家自然科学基金 (60207005)

作者简介: 张广军 (1977-), 男, 博士研究生. E-mail: gjzhang@mail.siom.ac.cn

不同组分的 AgInSbTe 相变薄膜材料^[5,6]已有研究, 它们的写、擦速度在一定范围内取得了良好的效果. 然而要实现更高速的可擦重写, 开发新组分的 AgInSbTe 相变薄膜材料, 进一步提高其结晶速率是必须的. 针对这一目的, 我们探索了一种新型的 AgInSbTe 相变薄膜材料, 并对其结晶行为进行了研究.

目前有关相变薄膜材料结晶行为的基础研究主要集中在动力学观点上, 一般具有高结晶活化能的材料将产生高的结晶速度, 因此研究相变薄膜的结晶活化能可以从本质上了解材料结晶速度的快慢, 为薄膜材料在高速可擦重写相变光盘中的应用提供理论依据. 本文是在非等温过程中, 利用 DSC(differential scanning calorimetry) 技术, 从结晶动力学角度研究了新型 AgInSbTe 相变薄膜的结晶动力学问题, 这对改善可擦重写相变光盘的性能具有一定的指导意义.

2 实验

2.1 相变薄膜的制备

沉积态新型 AgInSbTe 相变薄膜是采用直流磁控溅射法制备的. 多晶合金靶直径 180mm, 底部循环水冷却. 工作气体是纯度为 99.999% 的氩气, 背景气压低于 1.8×10^{-3} Pa, 溅射气压 1Pa, 溅射功率 180W. 薄膜沉积在两面抛光的 K9 玻璃基片(直径 30mm, 厚 1.2mm) 上, 溅射前将基片在无水乙醇中进行超声清洗, 溅射时基片既不加热也不冷却. 溅射的相变薄膜厚度约为 50nm.

2.2 相变薄膜热处理

为了研究新型 AgInSbTe 相变薄膜的晶化性质, 对初始沉积态相变薄膜进行热处理. 真空室预抽真空至 2×10^{-3} Pa 后通入 N_2 气, 以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 200°C , 保温 30min, 自然冷却后取出.

2.3 样品测试

利用高温示差热分析仪(DSC 2119, 美国 IBM 公司)在不同升温速率下测量第一结晶温度峰值, 研究结晶动力学过程. 实验中通入 N_2 气进行保护. 利用 D/max2550V 型 X 射线衍射仪(XRD)对热处理前后相变薄膜的结构进行了测定. 衍射条件: Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 加速电压 - 电流为 40kV~100mA.

3 理论基础

Johnson、Mehl 及 Avrami 提出的晶化转变动力学理论^[7]的基本表达式为:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

其中 x 为晶化体积分数; t 为时间; n 是与析晶反应机理有关的积分常数, 和晶体生长的维度有关; k 为有效总反应速率. 结合 Chen 的方程^[8]来计算结晶活化能: 在一系列升温速率下, 晶化体积分数 x 固定(在放热峰值时为定值 x_p), T 取值为 T_p (结晶峰温度):

$$\ln(T_p^2/\alpha) = \ln(E/R) - \ln\nu + \frac{E}{R} \frac{1}{T_p} \quad (2)$$

因此:

$$\frac{d\ln(T_p^2/\alpha)}{d(1/T_p)} \Big|_{x=x_p} = \frac{E}{R} \quad (3)$$

(2) 式即为等温 JMA(Johnson-Mehl-Avrami) 公式在非等温条件下的推广形式, 称之为修正 JMA 方程. 由推导过程可知, 基本表达式 (1) 假设是单位体积内的晶核形成速率和晶体生长速率符合温度的 Arrhenius 表达式, 以及 $E/RT > 20$. 由 (2)(3) 可得: $\ln(T_p^2/\alpha)$ 对 $1/T_p$ 作图是斜率为 E/R , 截距为 $\ln(E/R) - \ln \nu$ 的直线, 由此可求出结晶活化能 E 及频率因子 ν .

4 结果和讨论

4.1 热处理前后相变薄膜的结构变化

图 1 和 2 分别是沉积态和热处理后新型 AgInSbTe 相变薄膜的 XRD 图谱. 图 1 中没有出现明显的衍射峰, 表明沉积态新型 AgInSbTe 相变薄膜是一种非晶态, 这与以往研究的 AgInSbTe 体系相变薄膜的沉积态都是非晶态是一致的. 经过 200°C 的热处理, 如图 2 所示, 相变薄膜出现了晶化峰, 说明经过热处理, 相变薄膜由非晶态转变成晶态. 图中衍射峰强度较低, 可能是因为溅射的薄膜很薄 (~50nm), 测试结果中存在玻璃基底的影响.

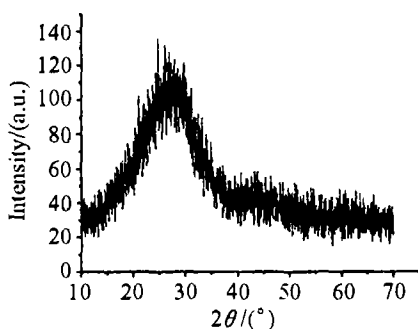


图 1 沉积态相变薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of the as-deposited phase change films

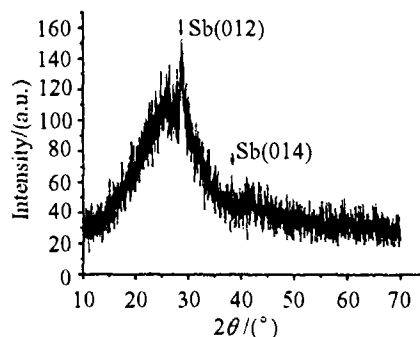


图 2 热处理后相变薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD spectra of the heat-treated phase change films

4.2 DSC实验结果

图 3 给出了 5、10 和 15°C/min 三种升温速率下非晶态 AgInSbTe 相变薄膜粉末的 DSC 分析结果. 图 3 中的放热峰窄而且尖锐, 说明薄膜粉末的晶化能够在极窄的温度范围内实现. 表 1 给出了不同升温速率下 AgInSbTe 相变薄膜的晶化温度, 可以看出, 结晶温度随着加热速率的增加而升高.

表 1 不同升温速率下新型 AgInSbTe 相变薄膜的结晶峰温度

Table 1 Crystallization temperature of the new type AgInSbTe phase change films at different heating rates

Scanning rate/°C·min ⁻¹	5	10	15
Peak crystallization temperature/°C	187.84	191.66	193.92

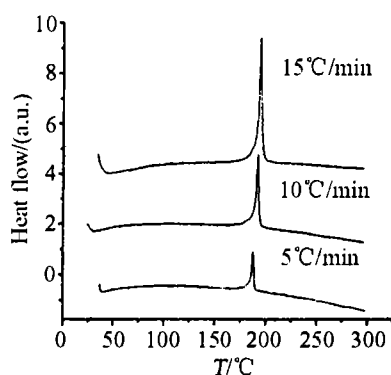


图 3 新型 AgInSbTe 相变薄膜材料在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of the new type AgInSbTe phase change films at different heating rates

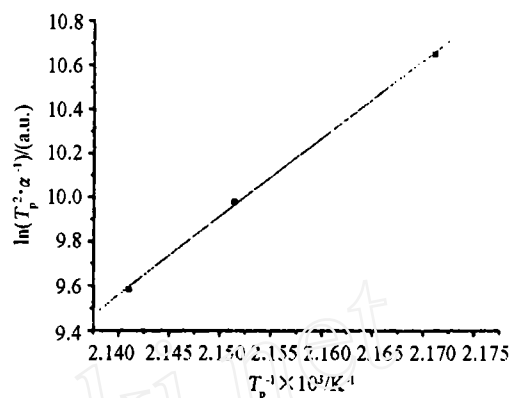


图 4 新型 AgInSbTe 相变薄膜的 $\ln(T_p^2 \cdot \alpha^{-1}) \sim T_p^{-1}$ 关系图

Fig. 4 Plot of $\ln(T_p^2 \cdot \alpha^{-1})$ vs T_p^{-1} of new type AgInSbTe phase change films

由 (3) 式作出样品的 $\ln(T_p^2/\alpha) \sim 1/T_p$ 关系图, 见图 4. 由公式 $Y = A + B \times X$ 替代 (2) 式进行线性模拟, 结果见表 2 (其中 A 代表 $\ln(E/R) - \ln \nu$, B 代表 E/R).

由表 2 可求出新型 AgInSbTe 的摩尔结晶活化能为 294.52 kJ/mol, 原子激活能是 3.05 eV, 这一结果与早期计算出的能够实现高速擦除的材料所具有的理想结晶活化能 (或原子激活) 范围^[8] 相符, 据文献 [8] 表明, 具有该范围内的结晶活化能值的材料, 同时能够满足快擦除和高稳定的两个要求, 新型 AgInSbTe 相变薄膜是具有高速结晶能力的, 能够用于高速可擦重写相变光盘. 由表 2 还可得出频率因子为 $2.15 \times 10^{33} \text{ min}^{-1}$.

表 2 线性模拟结果

Table 2 Results of linear regression for data

A	B
-66.27354	35.43619

表 3 不同组分 AgInSbTe 相变薄膜的结晶活化能对比

Table 3 Contrast of the activation energy for the crystallization of AgInSbTe phase change films with various compositions

Phase change films with various compositions	Ag ₁₁ In ₁₂ Sb ₅₁ Te ₂₆	Ag ₈ In ₁₄ Sb ₅₅ Te ₂₃	New type AgInSbTe
Mol activation energy for the crystallization/kJ·mol ⁻¹	199.31	287.39	294.52
Atom activation energy/eV	2.07	2.98	3.05

与以往研究的 Ag₁₁In₁₂Sb₅₁Te₂₆^[5]、Ag₈In₁₄Sb₅₅Te₂₃^[6] 相变薄膜相比, 新型 AgInSbTe 相变薄膜中部分减少了 Ag、In 的含量, 大量增加了 Sb 组分. 实验表明, 随 Ag、In 含量的减少、Sb 含量的增加, 相变薄膜的摩尔结晶活化能和原子激活能都明显地增加. 从表 3 可以看出, 新型 AgInSbTe 相变薄膜的摩尔结晶活化能比 Ag₁₁In₁₂Sb₅₁Te₂₆ 的高 47.77%, 比 Ag₈In₁₄Sb₅₅Te₂₃ 高 2.48%; 原子激活能比 Ag₁₁In₁₂Sb₅₁Te₂₆ 的高 47.34%, 比 Ag₈In₁₄Sb₅₅Te₂₃ 高 2.35%. 结晶动力学理论表明: 材料的非晶态是处于拥有高能量较多的亚稳态, 而其晶态则是能量较低的稳定态, 亚稳态具有向稳定态变化的趋势. 材料的结晶活化能越大, 非晶态

积聚的势能越大,产生结晶的倾向就越大,因此结晶活化能越大的材料越容易结晶.从上面计算出的结晶活化能以及表 3 中的对比可以看出,通过降低 Ag、In 的含量,提高 Sb 组分含量的办法,能够提高新型 AgInSbTe 相变薄膜材料的结晶活化能,从而产生较高的结晶速率.因此,用新型 AgInSbTe 薄膜做记录层介质有望获得更高数据传输率的相变光盘.

5 结论

经过热处理的新型 AgInSbTe 相变薄膜能够从非晶态转变到晶态,在不同升温速率下,随升温速率的增加,相变薄膜的结晶温度升高.新型 AgInSbTe 的摩尔结晶活化能为 294.52 kJ/mol,原子激活能为 3.05 eV,频率因子为 $2.15 \times 10^{33} \text{ min}^{-1}$.新型 AgInSbTe 合金具有较高的摩尔结晶活化能和原子激活能,可以获得高的结晶速率.

参考文献

- [1] 千福熹主编.数字光盘存储技术,第一版.北京:科学出版社,1998.209-231.
- [2] Weidenhof V, Friedrich I, Wutting M. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 5879-5887.
- [3] Weidenhof V, Friedrich I, Ziegler S, et al. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**: 3168-3176.
- [4] Yagya Deva Sharma, Bhatnagar P K. *Opt. Eng.*, 2002, **41** (7): 1668-1673.
- [5] 刘波.激光致相变材料结晶及高密度相变光盘工艺基础研究.博士论文.上海光学精密机械研究所,2002.45-47.
- [6] 刘惠勇. Ag-In-Sb-Te 相变薄膜的热致相变特性及短波长记录存储性能.博士论文.上海光学精密机械研究所,1998.24-27.
- [7] Yinnon H, Uhlmann D R. *J. Non-crystalline Solids*, 1983, **54**: 253-275.
- [8] Chen H S. *J. Non-Crystalline Solids*, 1978, **27**: 257-263.
- [9] 千福熹主编.数字光盘和光存储材料,第一版.上海科学技术出版社,1992.53-84.

Activation Energy for the Crystallization of the New Type AgInSbTe Phase Change Films

ZHANG Guang-Jun¹, GU Dong-Hong¹, LI Qing-Hui¹, GAN Fu-Xi¹, LIU Yin-Shi²

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Chengdu Pioneer Materials, Inc. Chengdu 611731, China)

Abstract: A new type AgInSbTe phase change film was prepared by direct magnetron sputtering. X-ray diffraction (XRD) spectra of the film in as-deposited and heat-treated states show the film changed from amorphous to crystalline states due to heat-treatment. By using differential scanning calorimetry (DSC) data of the amorphous film materials, measuring the peak temperature of crystallization at different heating rates, the mol activation energies for crystallization and frequency factors were calculated. By judging from the mol activation energies, the new type AgInSbTe phase change film has a high value of activation energies for crystallization and will be suitable to the high-speed phase change disks for the direct overwrite.

Key words new type AgInSbTe phase change films; crystallization kinetics; XRD; DSC